PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-141078

(43) Date of publication of application: 23.05.2000

(51)Int.Cl.

B23K 35/26 B23K 1/19 CO3C 27/10 CO4B 37/00 C22C 13/00

(21)Application number: 11-054716

(71)Applicant: NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing:

02.03.1999

(72)Inventor: DOKEN SHINJIRO

SAKAGUCHI KOICHI NAKAGAKI SHIGEKI SUGANUMA KATSUAKI

(30)Priority

Priority number: 10253852

Priority date: 08.09.1998

Priority country: JP

(54) LEADLESS SOLDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve joining strength to oxide materials such as glass and ceramics by composing solder of specified compositions of Al, In, Ag, Cu, and Zn and the balance Sn.

SOLUTION: A solder is composed, by weight, of 0.01-3.0% Al, 0.1-50% In, 0.1-6.0% Ag, 0-6.0% Cu, 0-10.0% Zn and the balance Sn. Sn has no toxicity and is an indispensable composition to execute wetting of an object to be joined. Al is liable to form combination in a joining with oxide. In improves wettability and softens solder itself as well as decreases melting point of solder. Ag and Cu improve mechanical strength of solder. Zn imparts adhesive strength to oxide materials such as glass and ceramics, Solder is further preferably to be added with ≤10 wt.% of ≥ one kind among Sb, Ti, Si and Bi.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

10.11.2005

[Date of sending the examiner's decision of

rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-141078 (P2000-141078A)

(43)公開日 平成12年5月23日(2000.5.23)

		(10) 24 14 1 2 7 1
(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
B 2 3 K 35/26	3 1 0	B 2 3 K 35/26 3 1 0 A 4 G 0 2 6
1/19		1/19 B 4G061
C 0 3 C 27/10		C 0 3 C 27/10 B
C 0 4 B 37/00		C 0 4 B 37/00 B
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00
		審査請求 未請求 請求項の数7 OL (全 5 頁)
(21)出願番号	特願平 11-54716	(71) 出願人 000004008
		日本板硝子株式会社
(22)出顧日	平成11年3月2日(1999.3.2)	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
		(72)発明者 堂見 新二郎
(31)優先権主張番号	特願平10-253852	大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
(32)優先日	平成10年9月8日(1998.9.8)	日本板硝子株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(72)発明者 坂口 浩一
		大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号
		日本板硝子株式会社内
		(74)代理人 100069084
		弁理士 大野 精市
		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無鉛ハンダ

(57)【要約】

【課題】 有害物質の鉛を含まず、ガラス、セラミックス等の酸化物材料に対して十分な接合強度を有する無鉛ハンダを提供する。

【解決手段】 重量%で表示して、 $0.01\sim3.0\%$ のA1、 $0.1\sim50\%$ のIn、 $0.1\sim6.0\%$ のAg、 $0\sim6.0\%$ のCu、 $0\sim10.0\%$ のZn、および残部がSnからなることを特徴とする無鉛ハンダである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で表示して、0.01~3.0% OAI, 0. $1 \sim 5.0\% OIn$, 0. $1 \sim 6$, 0% OAIg、0~6.0%のCu、0~10.0%のZn、およ び残部がSnからなることを特徴とする無鉛ハンダ。

【請求項2】 重量%で表示して、0.01~1.0% のAlを含有する請求項lに記載の無鉛ハンダ。

【請求項3】 重量%で表示して、0.1~30%の1 nを含有する請求項1または2に記載の無鉛ハンダ。

Agを含有する請求項1ないし3のいずれかに記載の無 鉛ハンダ。

【請求項5】 重量%で表示して、重量パーセントで 0.1~1.0%のCuを含有する請求項1ないし4の いずれかに記載の無鉛ハンダ。

【請求項6】 重量%で表示して、0.01~7.0% のZnを含有する請求項1ないし5のいずれかに記載の 無鉛ハンダ。

【請求項7】 重量%で表示して、Sb、Ti、Siま たはBiのうちから選択される1種類以上の元素を合計 20 う問題点を有している。 10%以下の範囲で含有する請求項1ないし6のいずれ かに記載の無鉛ハンダ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、低温で作業可能な セラミックス、ガラス等の酸化物材料接合用の無鉛ハン ダに関する。

[0002]

【従来の技術】従来、セラミックス、ガラス等の酸化物 材料のハンダ付けのために、予め金メッキ、銅メッキ、 ニッケルメッキ等の電気メッキおよび無電解メッキを行 う方法は周知であるが、メッキ面に対するハンダ付けは 高価、複雑であり、より経済的にハンダ付けを行うこと が要望されている。

【0003】との要望に応えるべく、例えば特公昭49 - 2 2 2 9 9 号公報や特公昭5 2 - 2 1 9 8 0 号公報に は、ガラス、セラミックスに直接ハンダ付けできるPb - S n 系ハンダについて開示されている。

【0004】しかし、鉛は毒性の強い金属であり、近 年、鉛の健康・環境への影響が懸念され、生態系への悪 40 い。 影響や汚染が問題視されつつあり、ハンダを無鉛化する 動きが急速に広まりつつある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】上記した特公昭49-22299号公報に開示されているハンダは、ガラス、 セラミックス等の酸化物膜材料へ直接ハンダ付け可能な Pb-Sn-Cd-Sbハンダであるが、このハンダは 有害物質の鉛を含有しているため、これらのハンダを用 いた製品の廃棄物が酸性雨にさらされると鉛が大量に溶 出し、その毒性は非常に深刻な問題となる。

【0006】また、上記した特公昭52-21980号 公報に開示されたハンダは、ガラス、セラミックス等の 酸化物材料の接合に使用可能な稀土類金属含有ハンダで あるが、このハンダも主成分は鉛であり、同様の問題を 有している。

【0007】一方、無鉛ハンダとしては、主に電子部品 実装用として盛んに研究がなされている。例えば、特開 平9-326554号公報にはSn-Ag-Inハンダ について開示されており、また特開平8-164495 【請求項4】 重量%で表示して、0.1~3.5%の 10 号公報にはSn-Zn-Biハンダについて開示されて いるが、いずれもガラス、セラミックス等の酸化物材料 に対するハンダ付けにおいては、ハンダの接合強度が十 分ではないという問題点を有している。

> 【0008】さらに、金属酸化物に対してハンダ付け可 能な無鉛ハンダとして、例えば特公昭55-36032 号公報にはSn-Ag-A1-Znハンダについて開示 されているが、被接合体として金属を選択しているた め、熱膨張係数の大きく異なるガラス、セラミックス等 の酸化物材料に対して使用した場合に、剥離し易いとい

> 【0009】本発明は上記従来の実状に鑑みてなされた ものであって、有害物質の鉛を含まず、ガラス、セラミ ックス等の酸化物材料に対して十分な接合強度を有する 無鉛ハンダを提供することを目的とする。

[0010]

【課題を解決するための手段】本発明は、ガラス、セラ ミックス等の酸化物を接合するためになされたものであ って、Snを主成分とするハンダにAl、In、Ag、 Cu、Znを含有する組成としたものである。

【0011】すなわち、本発明の無鉛ハンダは重量%で 表示して、0.01~3.0%のA1、0.1~50% $OIn, 0.1\sim6.0\%OAg, 0\sim6.0\%OC$ u、 $0\sim10$. 0%のZnおよび残部がSnからなると とを特徴とする。

【0012】ととで、本発明の無鉛ハンダは、その成分 として、0.01~1.0%のA1を含有することが好 ましい。

【0013】また、本発明の無鉛ハンダは、その成分と して、 $0.1 \sim 30\%$ のInを含有することが好まし

【0014】さらに、本発明の無鉛ハンダは、その成分 として、 $0.1\sim3.5\%$ のAgを含有することが好ま

【0015】さらに、本発明の無鉛ハンダは、その成分 として、0.1~1.0%のCuを含有することが好ま

【0016】さらに、本発明の無鉛ハンダは、その成分 として、0.01~7.0%の2nを含有することが好 ましい。

50 【0017】また、本発明の無鉛ハンダは、Sb、T

i、SiまたはBiのうちから選択される1種類以上の元素を合計10%以下の範囲で含有することが好ましい。

【0018】以下に、本発明の無鉛ハンダの組成限定理由について説明する。但し、以下の組成は重量%で表示したものである。

【0019】Snは毒性がなく、被接合体に対する濡れを得るという作用を有するため、ハンダには必須の成分である。

【0020】A1は、非常に酸化され易い元素であるが、酸化物との接合においては結合をつくり易いという利点がある。A1添加量が0.01%未満ではその効果が低く、3.0%を超えるとハンダ自身の硬さが増し、耐ヒートサイクル性を確保するのが難しいとともに融点が高く、作業性が悪化する。より好ましい添加量は、0.01~1.0%の範囲である。

【0021】Inはハンダの融点を低下させるばかりで 属に値なく、濡れ性を向上させ、ハンダ自身を柔らかくすると 料に、いう作用を有する。In添加量が0.1%未満ではその 超音波効果が低く、50%を超えると逆にハンダ自身の強度確 20 しい。保が困難となるだけでなく、コスト的にもかなり高価と なる。より好ましい添加量の範囲は、0.1~30%で このる。

【0022】 A g は添加することによりハンダの機械的 強度の向上に優れた効果を発揮する。 A g 添加量が0. 1%未満ではその効果が低く、機械的強度の向上が得られず、6.0%を超えると融点が高くなるとともにSn との金属間化合物が多量に発生し、機械的強度が逆に低下することが問題となる。より好ましい添加量の範囲は、0.1~3.5%である。

【0023】Cuは上記したAgと同様に、添加することによりハンダの機械的強度の向上に優れた効果を発揮する。Cu添加量が6.0%を超えるとAgと同様に融点が高くなるとともにSnとの金属間化合物が多量に発生し、機械的強度が逆に低下することが問題となる。より好ましい添加量の範囲は、0.1~1.0%である。【0024】Znはガラス、セラミックス等の酸化物材料に対する接着力を付与するためにハンダに添加され *

* る。Zn添加量が10.0%を超えるとハンダが脆くなる傾向が顕著となり、実用上好ましくない。より好ましい添加量の範囲は、 $0.01\sim7.0\%$ であり、さらに望ましい範囲は $0.5\sim5.0\%$ である。

【0025】本発明の無鉛ハンダにおいては、Sb、Ti、SiまたはBiのうち1種類以上の元素を10%以下の範囲で適宜添加することができる。Sbはハンダ付け外観を良好にし、クリープ抵抗を増大させる。Ti、Si、Biはハンダの濡れ性を改善させることができる。また、その他Fe、Ni、Co、Ga、Ge、Pなどの元素を微量添加してもハンダとしての特性、すなわ

ち無鉛の他、ハンダ付け性および機械的強度を高めると

【0026】なお、本発明の無鉛ハンダは、ガラス、セラミックス等の酸化物材料の他、アルミニウム、チタン、ジルコニウム等の酸化被膜を有する難ハンダ付け金属に直接ハンダ付け可能である。また、難ハンダ付け材料にハンダ付けする場合、ハンダ付けの際に、ハンダに超音波振動を付加できるような装置を用いることが好ましい。

[0027]

とできる。

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を具体的な実施例を挙げて説明する。

【0028】(実施例 $1\sim14$)被接合材としてソーダ石灰ガラス($50\times50\times3$ mm)を用い、その板ガラス上に、表1、2 に示した組成からなる無鉛ハンダを、60 kHzの周波数でとて先が振動する超音波ハンダビてを使用して溶解接着し、本実施例のサンプルを作成した。表中の組成は、いずれも重量%表示である。

30 【0029】板ガラスと無鉛ハンダの接着性の評価は、板ガラス表面に接着された無鉛ハンダ層をナイフで削った際の無鉛ハンダの剥離度合いにより行った。表1、2中の接着性の欄において〇印はハンダ層の半分以上が剥離せずに板ガラス上に残留したもの、×印はハンダ層がすべて剥離してしまったものである。

[0030]

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例 5	実施例 6	実施例7	実施例8	実施例 9	実施例10
S n A I I n A g C u Z n	62. 2 0. 5 30 2. 3 0 5	63. 95 0. 05 28 2. 5 0 5. 5	45. 5 2. 5 40 2. 5 0 9. 5	88 0.5 1 3.5 0	85 0.5 10 3 0	70. 5 1 26 2 0 0. 5	50 2.5 45 1.5 0	67 0. 5 30 0. 5 0	76 0.5 15 6 0.5	65 1 28 2.3 0.7
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
接着性	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例1	比較例 2	比較例3
Sn	65	69	64	68	77.2	70	96.5
Al	0.5	0.5	1	0.95	0	0	0
l n	26	26	28	28.4	20	0	0
Ag	2.5	0.5	2	2.5	2. 8	0	3.5
Cu	5	3	2	0.05	0	1	0
Zn	1	1	3	0.1	0	29	0
合計	100	100	100	100	100	100	100
接着性	0	0	0	0	×	×	×

【0032】表1、2から明らかなように、本実施例の サンプルは、請求項1に示されるようにA1、In、Z n、Ag、Cu等の成分を適切に含有させることによ り、ガラスとの接着強度を増大させるだけでなく、ハン ダ自身の機械的強度、冷却時のガラス-ハンダ界面の歪 み緩和などハンダとガラスを強固に接着させるために必 要な種々の特性を有するため、ガラス同士をハンダで強 固に接合することができ、ハンダ付け後の衝撃等による 20 【0036】板ガラスとハンダの接着性の評価は、前記 剥離の問題は何ら生じない。

【0033】(比較例1ないし3)表2に、本発明に対 する比較例の組成と接着性を示す。組成は重量%表示で ある。

【0034】比較例1ないし3は、いずれもA1の添加 量が本発明の範囲外であり、さらに、比較例2、3はⅠ nの添加量が本発明の範囲外である。このため、比較例 の無鉛ハンダにおいては板ガラスとの接着強度が低く、* *ハンダ層がすべて剥離してしまった。

【0035】(実施例15~24)被接合材としてソー ダ石灰ガラス(50×50×3mm)を用い、その板ガ ラス上に、表3に示した組成からなる無鉛ハンダを、6 OkHzの周波数でとて先が振動する超音波ハンダごて を使用して溶解接着し、本実施例のサンプルを作成し た。表中の組成は、いずれも重量%表示である。

実施例1~14の場合と同様に、板ガラス表面に接着さ れたハンダ層をナイフで削った際の無鉛ハンダの剥離度 合いにより行った。表3中の接着性の欄において○印は ハンダ層の半分以上が剥離せずに板ガラス上に残留した もの、×印はハンダ層がすべて剥離してしまったもので ある。

[0037]

【表3】

	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
Sn	56	72	66	59	55	64	68	57	64	67.5
ΑI	1	t	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
l n	28	18	28	30	40	28	28	38	28	28
Ag	2	2	2.5	2.5	2.45	2.45	2.45	2. 45	2	2
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	5	2	1	3	2	5	1	1. 55	5	2
Sb	5	0	2	0	0	0	0	0	0	0
Τı	3	0	0	0	0	0	C	0	0	0
Si	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0
Bi	0	3	0	5	0 .	. 0	0	. 0	0	0
Fe	0	0	0	0	0. 05	0	C	0	0	0
Ni	0	0	0	0	0	0.05	0	0	Ō	D
Со	0	0	0	0	0	0	0. 05	Ó	Ŏ	0
Ga	0	0	0	0	0	. 0	0	0.5	Ō	Ō
Ge	0	0	0	0	0	0	0	0	0.05	0
Р	0	0	0	0	0	0 -	0	0	0	0.001
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100.001
接着性	0	. 0	0	0	0	0	0	0	0	0

8

【0038】表3から明らかなように、本実施例のサンプルは、請求項1に示される成分の他、請求項7に示されるような成分およびFe、Ni、Co、Ga、Ge、Pの微量添加成分を適切に添加することにより、ガラスとの接着強度を増大させるだけでなく、ハンダ自身の機械的強度、冷却時のガラスーハンダ界面の歪み緩和などハンダとガラスを強固に接着させるために必要な種々の特性を有するため、ガラス同士をハンダで強固に接合することができ、ハンダ付け後の衝撃等による剥離の問題は何ら生じない。

[0039]

【発明の効果】以上説明したように、本発明の無鉛ハン*

* ダは有害物質の鉛を含まず、請求項1に示される成分を含有し、また請求項7に示されるような成分およびFe、Ni、Co、Ga、Ge、Pの微量添加成分を適切に添加することにより、ガラスとの接着強度を増大させるだけでなく、ハンダ自身の機械的強度、冷却時のガラスーハンダ界面の歪み緩和などハンダとガラスなどの酸化物材料を強固に接着させるために必要な種々の特性を有するため、ガラス、セラミックス等の酸化物材料同士をハンダで強固に接合することができ、しかもハンダ付け後に剥離を生じ難いという優れた効果を有するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 中垣 茂樹

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内

(72)発明者 菅沼 克昭

大阪府茨木市美穂ヶ丘8番1号 大阪大学 産業科学研究所内

F ターム(参考) 4G026 BA02 BB33 BF11 BF13 BF24 BG02

4G061 CA02 CB12 CD12 DA24 DA42